

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月25日

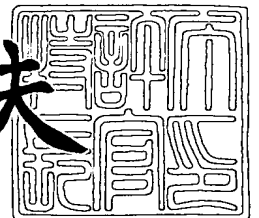
出願番号
Application Number: 特願2003-082370
[ST. 10/C]: [JP 2003-082370]

出願人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2004年 2月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3011473

【書類名】 特許願

【整理番号】 FJ-0216

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/30

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 割石 幸司

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080012

【弁理士】

【氏名又は名称】 高石 橘馬

【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009324

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9907443

【ブルーフの要否】 要

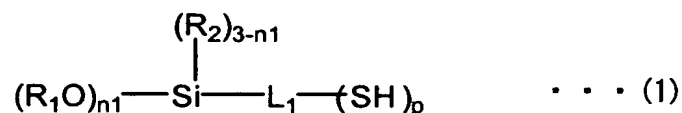
【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリカゾル組成物

【特許請求の範囲】

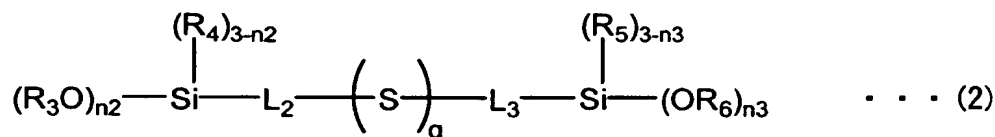
【請求項 1】 下記一般式(1)：

【化 1】



(一般式(1)中、 L_1 は $(p+1)$ 価の連結基を表し、 R_1 及び R_2 はそれぞれアルキル基又はアリール基を表し、 $n1$ は 2 又は 3 を表し、少なくとも一つの R_1 は炭素数 3 以上のアルキル基又はアリール基を表し、 R_1 は同じでも異なってもよく、 p は 1 ～ 3 の整数を表す。) 及び／又は下記一般式(2)：

【化 2】



(一般式(2)中、 L_2 及び L_3 はそれぞれ 2 価の連結基を表し、 $R_3 \sim R_6$ はそれぞれアルキル基又はアリール基を表し、 $n2$ 及び $n3$ はそれぞれ 2 又は 3 を表し、少なくとも一つの R_3 及び少なくとも一つの R_6 はそれぞれ炭素数 3 以上のアルキル基又はアリール基を表し、 R_3 及び R_6 はそれぞれ同じでも異なってもよく、 q は 2 ～ 4 の整数を表す。) で表される前駆体を水及び酸化剤の存在下で加水分解及び重縮合して得られることを特徴とするシリカゾル組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エネルギーデバイス、電気化学センサー、表示素子等に利用されるプロトン伝導材料、イオン交換体及び固体酸触媒の出発物質として有用な、スルホ化された有機ケイ素化合物を前駆体とするシリカゾル組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

スルホ化された有機ケイ素化合物を前駆体としてゾルーゲル反応により得られる材料は、固体高分子型燃料電池用電解質膜（プロトン伝導膜）、イオン交換体、固体の酸性触媒等として使用されている。

【0003】

固体高分子型燃料電池電解質膜には、一般にナフィオン（登録商標）に代表されるスルホン酸基含有パーフルオロカーボン重合体を用いられている。これらの電解質膜はイオン伝導度が高く、機械的強度も比較的高いものであるが、100℃～150℃の温度領域におけるイオン伝導度の低下や、膜の軟化点が120℃付近にあるため、当該温度域で作動させた場合は機械的強度も問題となっている。

【0004】

このような状況下、ナフィオン（登録商標）に代わるプロトン伝導膜としてメルカプト基を含有する有機ケイ素化合物を前駆体とし、プロトン酸の存在下、ゾルーゲル反応及びそれに引き続く酸化反応によりメルカプト基をスルホ化して得られるプロトン伝導材料が提案されている（例えば、非特許文献1参照）。しかし、前駆体として開示されている有機ケイ素化合物を用いたプロトン伝導材料は、その作製過程において得られるシリカゾル液の安定性が十分でなく、酸化反応中にゲル化又は固体の析出が起こり、スルホ基への十分な変換が行われない等の問題点を有する。

【0005】

【非特許文献1】

「ソリッド ステート イオニクス (Solid State Ionics)」, 2001年, 第145巻, p.127

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、スルホ化された有機ケイ素化合物からなる安定性の良好なシリカゾル組成物を提供することである。

【0007】

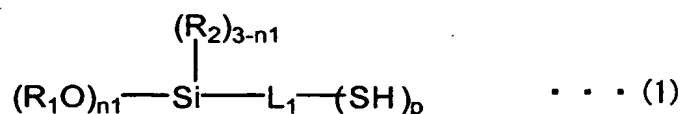
【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、特定の構造を有する化合物を水及び酸化剤存在下で、加水分解及び重縮合反応して得られるシリカゾル組成物が従来のシリカゾル組成物に比べ長期間高い安定性を示すことを発見し、本発明に想到した。

【0008】

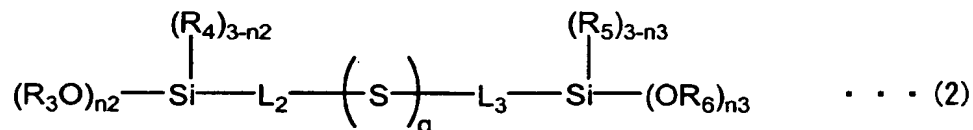
すなわち、本発明のシリカゾル組成物は、下記一般式(1)：

【化3】



(一般式(1)中、 L_1 は $(p+1)$ 価の連結基を表し、 R_1 及び R_2 はそれぞれアルキル基又はアリール基を表し、 $n1$ は2又は3を表し、 p は1～3の整数を表し、少なくとも一つの R_1 は炭素数3以上のアルキル基又はアリール基を表し、 R_1 は同じでも異なってもよい。) 及び／又は下記一般式(2)：

【化4】



(一般式(2)中、 L_2 及び L_3 はそれぞれ2価の連結基を表し、 $R_3\sim R_6$ はそれぞれアルキル基又はアリール基を表し、 $n2$ 及び $n3$ はそれぞれ2又は3を表し、少なくとも一つの R_3 及び少なくとも一つの R_6 はそれぞれ炭素数3以上のアルキル基又はアリール基を表し、 R_3 及び R_6 はそれぞれ同じでも異なってもよく、 q は2～4の整数を表す。) で表される前駆体を水及び酸化剤の存在下で加水分解及び重縮合して得られることを特徴とする。

【0009】

本発明のシリカゾル組成物は、下記の条件を満たすことにより一層優れた安定性が得られる。

(1) R_1 、 R_3 及び R_6 は、炭素数4～10のアルキル基が好ましい。

(2) L_1 、 L_2 及び L_3 は、アルキレン基、アリーレン基又はこれらを組み合わせてなる連結基が好ましい。

(3) 酸化剤は、水溶性の酸化剤が好ましい。

(4) 酸化剤は、過酸化水素又は過酢酸が好ましい。

(5) q は2が好ましい。

【0010】

本発明のシリカゾル組成物は、プロトン伝導膜用の材料として好適である。

【0011】

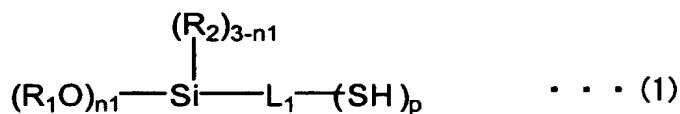
【発明の実施の形態】

[1] シリカゾル組成物

本発明のシリカゾル組成物は、メルカプト基及び／又は $-(S)_q-$ 基、並びに少なくとも炭素数3以上のアルコキシ基又はアリールオキシ基を含有する加水分解性のケイ素アルコキシドからなる前駆体を水及び酸化剤の存在下で加水分解及び重縮合して得られる。前駆体としては、下記一般式(1)及び／又は一般式(2)で表される化合物を用いる。

【0012】

【化5】



【0013】

一般式(1)中、 R_1 及び R_2 で表されるアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、好ましくは炭素数1~24、より好ましくは炭素数1~10のアルキル基である。アルキル基の好ましい例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、*t*-オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシルメチル基、オクチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0014】

R_1 及び R_2 で表されるアリール基は縮環していてもよく、好ましくは炭素数6～24のアリール基である。アリール基の好ましい例としてはフェニル基、4-メチルフェニル基、3-シアノフェニル基、2-クロロフェニル基、2-ナフチル基等が挙げられる。

【0015】

R_1 及び R_2 で表されるアルキル基及びアリール基はさらに置換基を有していてもよい。置換基の例としては以下の基が挙げられる。

【0016】

1. アルキル基

好ましくは炭素数1～24、より好ましくは炭素数1～10のアルキル基であり、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、i-プロピル基、i-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、t-オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシルメチル基、オクチルシクロヘキシル基等である。

【0017】

2. アリール基

アリール基は縮環していてもよく、好ましくは炭素数6～24のアリール基であり、例えばフェニル基、4-メチルフェニル基、3-シアノフェニル基、2-クロロフェニル基、2-ナフチル基等である。

【0018】

3. 複素環基

複素環基は縮環していてもよく、含窒素複素環基のときは環中の窒素が4級化していてもよい。好ましくは炭素数2～24の複素環基であり、例えば4-ピリジル基、2-ピリジル基、1-オクチルピリジニウム-4-イル基、2-ピリミジル基、2-イミダゾリル基、2-チアゾリル基等である。

【0019】

4. アルコキシ基

好ましくは炭素数1～24のアルコキシ基であり、例えばメトキシ基、エトキシ

基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシペンタ（エチルオキシ）基、アクリロイルオキシエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、 $-O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ 等である。

【0020】

5. アシルオキシ基

好ましくは炭素数 1～24 のアシルオキシ基であり、例えばホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ基等である。

【0021】

6. アルコキシカルボニル基

好ましくは炭素数 2～24 のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基、n-オクチルカルボニルオキシ基等である。

【0022】

7. カルバモイルオキシ基

例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ基、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、N,N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ基、N-n-オクチルカルバモイルオキシ基等である。

【0023】

8. アルコキシカルボニルオキシ基

例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基、n-オクチルカルボニルオキシ基等である。

【0024】

9. アリールオキシカルボニルオキシ基

例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基等である。

【0025】

10. アミノ基

例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、N-メ

チル-アニリノ基、ジフェニルアミノ基等である。

【0026】

11. アシルアミノ基

例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、3,4,5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ基等である。

【0027】

12. アミノカルボニルアミノ基

例えば、カルバモイルアミノ基、N,N-ジメチルアミノカルボニルアミノ基、N,N-ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基等である。

【0028】

13. アルコキシカルボニルアミノ基

例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、t-ブトキシカルボニルアミノ基、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、N-メチル-メトキシカルボニルアミノ基等である。

【0029】

14. アリールオキシカルボニルアミノ基

例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ基、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基等である。

【0030】

15. スルファモイルアミノ基

例えば、スルファモイルアミノ基、N,N-ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ基等である。

【0031】

16. アルキル及びアリールスルホニルアミノ基

例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2,3,5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p-メチルフェニルスルホニルアミノ基等である。

【0032】

17. スルファモイル基

例えば、N-エチルスルファモイル基、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、N-アセチルスルファモイル基、N-ベンゾイルスルファモイル基、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル基等である。

【0033】

18. アルキル及びアリールスルフィニル基

例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、p-メチルフェニルスルフィニル基等である。

【0034】

19. アルキル及びアリールスルホニル基

例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p-メチルフェニルスルホニル基等である。

【0035】

20. アシル基

例えば、アセチル基、ピバロイル基、2-クロロアセチル基、ステアロイル基、ベンゾイル基、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル基等である。

【0036】

21. アリールオキシカルボニル基

例えば、フェノキシカルボニル基、o-クロロフェノキシカルボニル基、m-ニトロフェノキシカルボニル基、p-t-ブチルフェノキシカルボニル基等である。

【0037】

22. カルバモイル基

例えば、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N,N-ジ-n-オクチルカルバモイル基、N-(メチルスルホニル)カルバモイル基等である。

【0038】

23. シリル基

好ましくは炭素数3～30のシリル基であり、例えばトリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、トリアセトキシシリル基等である。

【0039】

- 24. シアノ基
- 25. フルオロ基
- 26. メルカプト基
- 27. 水酸基

等が挙げられる。これらの置換基はさらに置換基を有していてもよい。

【0040】

n_1 は2又は3を表し、複数個ある OR_1 基の R_1 は同じでも異なってもよい。 R_1 のうち少なくとも一つの R_1 は炭素数が3以上のアルキル基又はアリール基である。 R_1 はアルキル基がより好ましく、特に好ましくは炭素数が4～10のアルキル基である。 p は1～3の整数を表す。

【0041】

L_1 は $(p+1)$ 価の連結基を表す。連結基の例としては、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR'-$ (R' は水素原子又はアルキル基を表す。)、 $-SO_2-$ 、これらを2つ以上組み合わせてなる連結基等が挙げられる。 L_1 はアルキレン基、アリーレン基及びこれらを組み合わせてなる連結基であるのが好ましい。

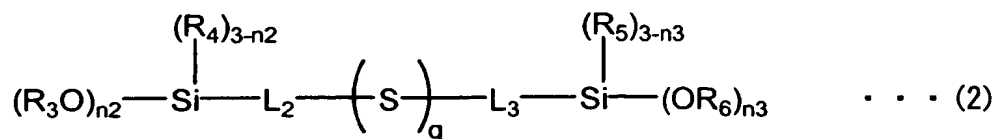
【0042】

一般式(1)において、 $-Si(OR_1)_{n_1}(R_2)_{3-n_1}$ で表される置換基は加水分解性の置換基であり、ゾルーゲル反応において加水分解及び縮合反応により重合体を形成し、ゾル及びこれに引き続きゲルを生成しうるものである。ゾルーゲル反応については、例えば作花済夫著、「ゾルーゲル法の科学」、アグネ承風社に詳しく記載されている。

【0043】

次に下記一般式(2)について説明する。

【化 6】



【0044】

一般式(2)中、 R_3 及び R_6 で表されるアルキル基又はアリール基は、上記 R_1 で表されるアルキル基又はアリール基と同義であり、好ましい例も同様である。 n_2 及び n_3 はそれぞれ2又は3を表し、複数個ある OR_3 基及び OR_6 基の少なくとも一つの R_3 及び少なくとも一つの R_6 の炭素数が3以上である。 R_4 及び R_5 で表されるアルキル基又はアリール基は、上記 R_2 で表されるアルキル基又はアリール基と同義であり、好ましい例も同様である。 L_2 及び L_3 で表される連結基は、 L_1 で表される連結基と同義であり、好ましい例も同様である。 q は2～4の整数を表し、好ましくは2である。

【0045】

SH基又は $-(S)_q-$ 基は、酸化剤によって酸化されてスルホ基に変換されうる置換基である。変換されたスルホ基はゾルーゲル反応の触媒となり反応を促進することができる。

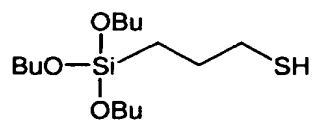
【0046】

以下、本発明のシリカゾル組成物に用いる一般式(1)及び一般式(2)で表される前駆体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

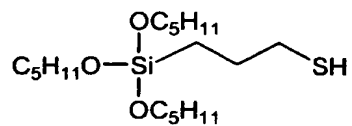
【0047】

【化7】

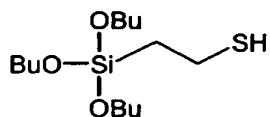
(1-1)



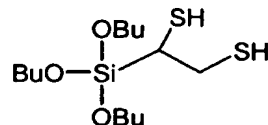
(1-6)



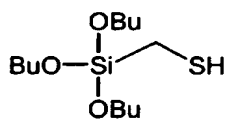
(1-2)



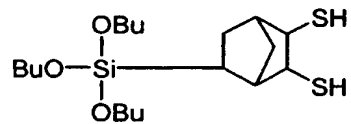
(1-7)



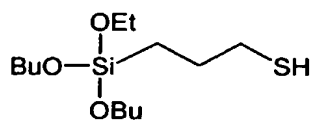
(1-3)



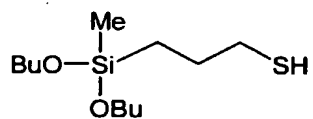
(1-8)



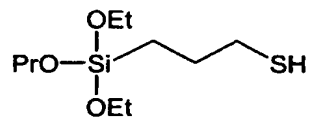
(1-4)



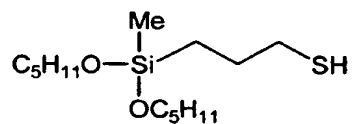
(1-9)



(1-5)



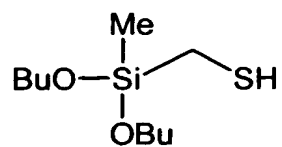
(1-10)



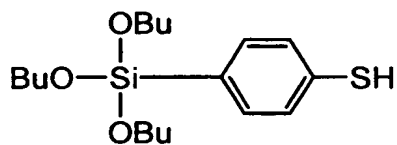
【0048】

【化 8】

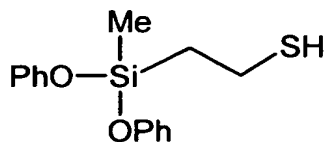
(1-11)



(1-12)



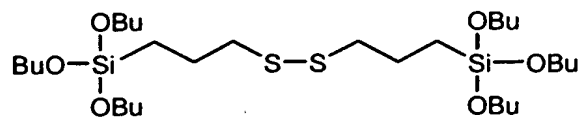
(1-13)



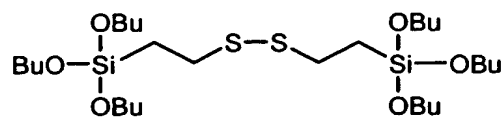
【 0 0 4 9 】

【化 9】

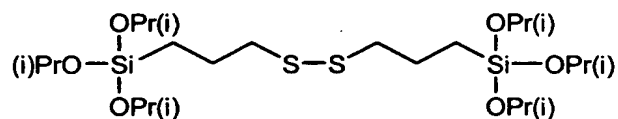
(2-1)



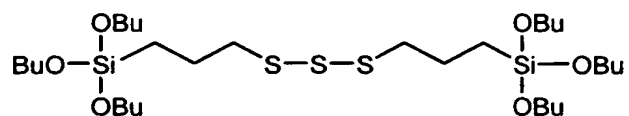
(2-2)



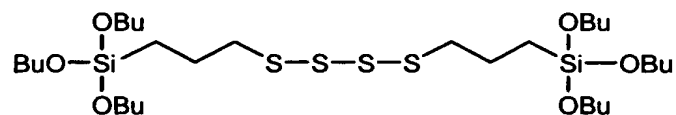
(2-3)



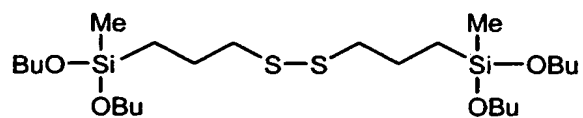
(2-4)



(2-5)



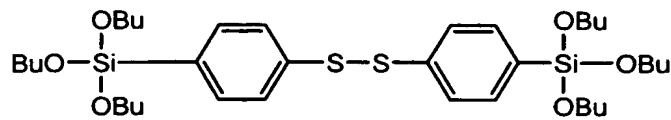
(2-6)



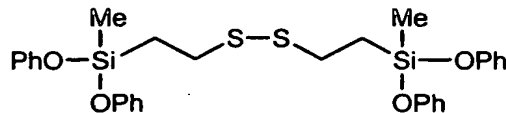
【0050】

【化10】

(2-7)



(2-8)



【0051】

[2] シリカゾル組成物の作製法

本発明では、一般にゾルーゲル法と呼ばれる金属アルコキシドの加水分解、及び重縮合によってゾルを得る方法を用いる。例えば、作花済夫著、「ゾルーゲル法の科学」、アグネ承風社等に記載されている方法を用いることができるが、ここでは典型的な方法を述べる。[1]に記載した前駆体を任意の溶媒に溶解し、そこに、水と酸化剤を添加することにより、前駆体に含まれるSH基及び／又は $-(S)_q-$ 基が酸化剤によって酸化されてスルホ基に変換される。生成したスルホ基はゾルーゲル反応の触媒となり反応を促進する。このため、従来用いてきた塩酸等の酸触媒を特に添加する必要はないが、必要に応じて添加することもできる。ゾルーゲル反応の進行により反応液の粘度が徐々に増し、流動性を有するゾルが得られる。

【0052】

SH基又は $-(S)_q-$ 基の酸化反応に用いる酸化剤としては、「実験化学講座」, 丸善(株)等に記載されている硫黄化合物を酸化可能な酸化剤が挙げられる。例えば、ヨウ素、臭素等のハロゲン化合物、過酢酸、3-クロロ-過安息香酸、モノ過フタル酸等の有機過酸、過酸化水素、過マンガン酸カリウム等が挙げられる。酸化剤としては水溶性の酸化剤が好ましく、好ましい例としては過酸化水素、過酢酸等が挙げられる。

【0053】

ゾルーゲル反応に用いる溶媒は、前駆体を溶解するものであれば特に制限はないが、好ましくはカーボネート化合物（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等）、複素環化合物（3-メチル-2-オキサゾリジノン、N-メチルピロリドン等）、環状エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフラン等）、鎖状エーテル類（ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等）、多価アルコール類（エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等）、ニトリル化合物（アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等）、エステル類（カルボン酸エステル、リン酸エステル、ホスホン酸エステル等）、非プロトン極性物質（ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）、非極性溶媒（トルエン、キシレン等）、塩素系溶媒（メチレンクロリド、エチレンクロリド等）、水等を用いることができる。中でも、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類等がより好ましく、水溶性の溶媒が特に好ましい。これらの溶媒は単独で用いても2種以上を併用してもよい。全溶媒量は、前駆体化合物1gに対し好ましくは0.1~100 gであり、より好ましくは1~10 gである。

【0054】

ゾルーゲル反応における前駆体の反応性を制御する目的で、金属原子にキレート化しうる化学改質剤を用いてもよい。化学改質剤としては、例えばアセト酢酸エステル類（アセト酢酸エチル等）、1,3-ジケトン類（アセチルアセトン等）、アセトアセタミド類（N,N'-ジメチルアミノアセトアセタミド等）等が挙げられ

る。

【0055】

ゾルーゲル反応に添加する加水分解水の量は、前駆体中のシリル基が完全に加水分解される理論量より多くても少なくてもよい。反応液に用いられる溶媒と添加する水が分離することがなければ添加量の上限はない。好ましくはケイ素原子に置換しているアルコキシ基に対し0.1モル当量以上であり、より好ましくは0.5モル当量以上である。

【0056】

上記酸化剤の添加量は、SH基及び／又は $-(S)_q-$ 基を酸化してスルホ基に変換するための理論量に対し1～10倍が好ましく、1～5倍がより好ましい。

【0057】

反応液にはゾルーゲル反応を促進させるため酸触媒として、無機又は有機のプロトン酸を用いることができる。無機プロトン酸としては、塩酸、硫酸、硼酸、硝酸、過塩素酸、テトラフルオロ硼酸、ヘキサフルオロ砒素酸、臭化水素酸等が挙げられ、有機プロトン酸としては、酢酸、シュウ酸、メタンスルホン酸等が挙げられる。これらのプロトン酸を2種以上併用することも可能である。

【0058】

ゾルーゲル反応の反応温度は反応速度に関連し、前駆体及び酸化剤の種類、及びそれらの量に応じて選択することができる。好ましくは $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $20\sim 60^{\circ}\text{C}$ である。

【0059】

【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0060】

実施例 1

前駆体(1-1)を用いたシリカゾル組成物の調製

前駆体(1-1) 3.22 gをメタノール10.3 gに溶解し、30%過酸化水素水5 gを添加した。この混合物を室温で24時間攪拌した後、NMRにより前駆体(1-1)の-SH基

の消失と-SO₃H基の生成を確認した。このようにして調製したゾル (SOL-1) は無色透明であり、冷暗所 (5℃) で10日間安定であった。

【 0 0 6 1 】

実施例 2

前駆体(1-3)を用いたシリカゾル組成物の調製

前駆体(1-3) 2.94 gをメタノール9.0 gに溶解し、30%過酸化水素水 6 gを添加した。この混合物を室温で24時間攪拌した後、NMRにより前駆体(1-3)の-SH基の消失と-SO₃H基の生成を確認した。このようにして調製したゾル (SOL-2) は無色透明であり、冷暗所 (5℃) で7日間安定であった。

【 0 0 6 2 】

実施例 3

前駆体(1-6)を用いたシリカゾル組成物の調製

前駆体(1-6) 3.65 gを2-プロパノール12 gに溶解し、30%過酸化水素水 6 gを添加した。この混合物を室温で24時間攪拌した後、NMRにより前駆体(1-6)の-SH基の消失と-SO₃H基の生成を確認した。このようにして調製したゾル (SOL-3) は無色透明であり、冷暗所 (5℃) で10日間安定であった。

【 0 0 6 3 】

実施例 4

前駆体(1-9)を用いたシリカゾル組成物の調製

前駆体(1-9) 2.64 gをメタノール 6 gに溶解し、30%過酸化水素水 6 gを添加した。この混合物を室温で24時間攪拌した後、NMRにより前駆体(1-9)の-SH基の消失と-SO₃H基の生成を確認した。このようにして調製したゾル (SOL-4) は無色透明であり、冷暗所 (5℃) で6日間安定であった。

【 0 0 6 4 】

実施例 5

前駆体(1-11)を用いたシリカゾル組成物の調製

前駆体(1-11) 2.36 gをメタノール 6 gに溶解し、30%過酸化水素水 6 gを添加した。この混合物を室温で24時間攪拌した後、NMRにより前駆体(1-11)の-SH基の消失と-SO₃H基の生成を確認した。このようにして調製したゾル (SOL-5) は無色

透明であり、冷暗所（5℃）で5日間安定であった。

【0065】

実施例 6

前駆体(1-12)を用いたシリカゾル組成物の調製

前駆体(1-12) 3.56 gを2-プロパノール10 gに溶解し、30%過酸化水素水 6 gを添加した。この混合物を室温で24時間攪拌した後、NMRにより前駆体(1-12)の-SH基の消失と-SO₃H基の生成を確認した。このようにして調製したゾル（SOL-6）は無色透明であり、冷暗所（5℃）で5日間安定であった。

【0066】

実施例 7

前駆体(2-1)を用いたシリカゾル組成物の調製

前駆体(2-1) 3.22 gをメタノール 8 gに溶解し、30%過酸化水素水10 gを添加した。この混合物を室温で24時間攪拌した後、NMRにより前駆体(2-1)の-SS-結合の消失と-SO₃H基の生成を確認した。このようにして調製したゾル（SOL-7）は無色透明であり、冷暗所（5℃）で10日間安定であった。

【0067】

実施例 8

前駆体(2-6)を用いたシリカゾル組成物の調製

前駆体(2-6) 2.63 gをメタノール 6 gに溶解し、30%過酸化水素水 7 gを添加した。この混合物を室温で24時間攪拌した後、NMRにより前駆体(2-6)の-SS-結合の消失と-SO₃H基の生成を確認した。このようにして調製したゾル（SOL-8）は無色透明であり、冷暗所（5℃）で6日間安定であった。

【0068】

実施例 9

前駆体(1-1)を用いたシリカゾル組成物の調製

前駆体(1-1) 3.22 gを20%エタノール水 6 gに溶解し、9%過酢酸溶液38 gを添加した。この混合物を室温で24時間攪拌した後、NMRにより前駆体(1-1)の-SH基の消失と-SO₃H基の生成を確認した。このようにして調製したゾル（SOL-9）は無色透明であり、冷暗所（5℃）で10日間安定であった。

【0069】

実施例10

前駆体(1-1)及び前駆体(1-9)を用いたシリカゾル組成物の調製

前駆体(1-1) 3.22g及び前駆体(1-9) 2.64 gをメタノール15 gに溶解し、30%過酸化水素水10 gを添加した。この混合物を室温で24時間攪拌した後、NMRにより前駆体(1-1)及び前駆体(1-9)の-SH基の消失と-SO₃H基の生成を確認した。このようにして調製したゾル (SOL-10) は無色透明であり、冷暗所 (5℃) で8日間安定であった。

【0070】

比較例1

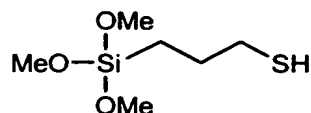
化合物Aを用いたシリカゾルの調製

前駆体として下記構造の化合物A 1.96 gをメタノール10.3 gに溶解し、30%過酸化水素水5 gを添加した。この混合物を室温で1時間攪拌すると固体の析出物が生成し、安定なゾル液は得られなかった。

【0071】

【化11】

化合物A



【0072】

比較例2

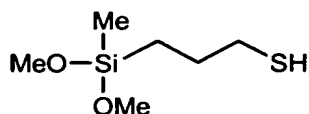
化合物Bを用いたシリカゾルの調製

前駆体として下記構造の化合物B 1.8 gをメタノール10.3 gに溶解し、30%過酸化水素水5 gを添加した。この混合物を室温で30分間攪拌すると固体の析出物が生成し、安定なゾル液は得られなかった。

【0073】

【化12】

化合物B



【0074】

比較例 3

化合物A及びBを用いたシリカゾルの調製

前駆体として化合物A 1.96 g及び化合物B 1.8 gをメタノール20.6 gに溶解し、30%過酸化水素水10 gを添加した。この混合物を室温で10分間攪拌すると固体の析出物が生成し、安定なゾル液は得られなかった。

【0075】

(結果)

以上のように本発明のシリカゾル組成物は、比較例のシリカゾル組成物と比べ経時によるゲル化又は固体の析出が少なく非常に安定であることがわかった。

【0076】

【発明の効果】

上記の通り、一般式(1)及び／又は一般式(2)で表される前駆体を用い、水及び酸化剤の存在下で加水分解及び重縮合するので、非常に安定なシリカゾル組成物を得ることが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スルホ化された有機ケイ素化合物からなる安定性の良好なシリカゾル組成物を提供する。

【解決手段】 本発明のシリカゾル組成物は、プロトン供与性基の前駆体を置換基として導入した加水分解性のケイ素アルコキシドを用い、このケイ素アルコキシドを水及び酸化剤の存在下で加水分解及び重縮合して得られる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 2 3 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社